

© WPI / Thomson

- IN - 1982-27072E [14]  
 T - One-component type epoxy resin compsn. - contg. diglycidyl ether bisphenol=A epoxy resin, dicyandiamide, and curing accelerator  
 B - One component type epoxy resin compsn. comprises (1) a liquid diglycidyl ether bisphenol A type epoxy resin, (2) dicyandiamide, (3) curing accelerator comprising (a) above 1 imidazole cpd. having a m.pt. of above 140 deg.C and (b) 1 or more materials selected from the reaction prod. of tetravalent metal alcoholate and triethanolamine, the reaction prod. of acetylacetone metal salt and triethanolamine, and the reaction prod. of boric acid and triethanolamine where (2) and (a) are suspended at ordinary temp. in the form of solid powder.  
 The epoxy resin compsn. has long pot life and excellent curing properties at low temp.  
 Component (a) includes, e.g. 2-methylimidazole, 2-phenylimidazole. Metal alcoholate includes, e.g. tetrapropoxytitanium, isopropyltrimethacryl titanate; (b) comprises 1.0 mole metal alcoholate, acetylacetone metal salt or boric acid and 0.5-2.0 moles triethanolamine. The epoxy resin compsn. contains 100-50 wt.% (1).  
 N - ONE COMPONENT TYPE POLYEPOXIDE RESIN COMPOSITION CONTAIN DI GLYCIDYL ETHER BISPHENOL=A DICYANDIAMIDE CURE ACCELERATE  
 W - IMIDAZOLE TRIETHANOLAMINE REACT PRODUCT  
 N - JP57034118 A 19820224 DW198214  
 C - C08G59/50  
 CAI - C08G59/00; C08G59/40; C08G59/50; C08G59/68  
 CCI - C08G59/00  
 IC - A05-A02 A08-D03 A08-D04 E05-C E05-L01 E07-D09 E10-A15F  
 IC - A21 E19  
 A - (DAIN-N) DAINIPPON JUSHI KEN  
 J - YOSHIMURA H  
 P - JP19800107743 19800807  
 R - JP19800107743 19800807

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—34118

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 G 59/50  
// C 08 G 59/68

識別記号

庁内整理番号  
2102—4 J  
2102—4 J

⑬ 公開 昭和57年(1982) 2月24日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

## ⑭ 一液型エポキシ樹脂組成物

横浜市港北区高田町1356株式会  
社大日本樹脂研究所内

⑯ 特 願 昭55—107743

⑰ 出 願 人 株式会社大日本樹脂研究所

⑱ 出 願 昭55(1980) 8月7日

横浜市港北区高田町1356

⑲ 発 明 者 吉村彦二

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

一液型エポキシ樹脂組成物

## 2. 特許請求の範囲

(1) 液状ジグリシジルエーテルビスフェノール A 型エポキシ樹脂とジシアンジアミド及び硬化促進剤 (i) 融点 140℃ 以上のイミダゾール化合物の一種又は一種以上、(ii) 4 価の原子価を有する金属アルコレートとトリエタノールアミンとの反応生成物、アセチルアセトン金属塩とトリエタノールアミンとの反応生成物、ホウ酸とトリエタノールアミンとの反応生成物の一種又は一種以上から成る組成物に於て、ジシアンジアミド並びにイミダゾール化合物が常温で固体粉末として懸濁分散することを特長とする長可使時間速硬化性一液型エポキシ樹脂組成物。

(2) 液状ジグリシジルエーテルビスフェノール A 型エポキシ樹脂 100 部に対して、ジシアンジアミド 2～15 部、硬化促進剤 (i) 0.2～5 部、硬化促進剤 (ii) 0.2～5 部から成る組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は長可使時間で、かつ硬化性に優れる微細に懸濁分散されたジシアンジアミドを硬化剤とする改良された液型エポキシ樹脂組成物に関する。

液状ジグリシジルエーテルビスフェノール A 型エポキシ樹脂にジシアンジアミドを懸濁分散させた組成物は一液型接着剤として古くから知られている。この組成物は可使時間が長く、従って保存性に優れるが、硬化温度が高く、150℃ 以下の温度では硬化に数十時間を受し、しかも完全硬化に至らない。そのため接着特性を向上させるには更に 160℃ 以上の熱処理が必要である。又組成物は保存中にジシアンジアミドが沈降する傾向がある。

ジシアンジアミドの沈降は本ロールミルなどを用いて液状ジグリシジルエーテルビスフェノール A 型エポキシ樹脂と良く混練すること、その際ヨウ変剤を添加するなどの工夫で改良することが可能であるが、長可使時間で、しかも、硬化時間が短かく、低温硬化性するとは容易ではない。

硬化時間の短縮、低温化には促進剤の添加が広

く行なわれているが、可使時間が極端に短縮され実質的に一液型と云えるものは極めてまれである。

発明者は単独では極めて効果の弱い促進剤を組合せて使用することによって、可使時間が長く、しかも硬化時間が短かく、低温硬化性に著しい効果があることを見出し本発明に至った。

既ち、イミダゾール化合物中、液状ジグリシジルエーテルビスフェノールA型エポキシ樹脂に溶解する低融点物は促進効果は大きいが、可使時間が極端に短縮されてしまう。又保存温度で樹脂に溶解しない高融点物は長可使時間ではあるが、硬化促進効果は極めて弱い。金属アルコレートとトリエタノールアミンとの反応生成物、アセチルアセトン金属塩とトリエタノールアミンとの反応生成物、ホウ酸とトリエタノールアミンとの反応生成物も高融点イミダゾール化合物と同様長可使時間であるが、硬化促進効果は極めて弱い。

保存温度で懸濁分散されたイミダゾール化合物に、金属アルコレートとトリエタノールアミンとの反応生成物、アセチルアセトン金属塩とトリエ

タノールアミンとの反応生成物、ホウ酸とトリエタノールアミンとの反応生成物一種又は一種以上を組合せて使用すると、可使時間が長く、促進効果が著しく改良される。

本発明に使用されるイミダゾール化合物は融点140℃以上のものであれば実質的に目的を達成できる。又これらイミダゾール化合物は一種である必要はない。

イミダゾール化合物は以下のものが優れるが、これらに限定されるものではない。

2-メチルイミダゾール（融点145～149℃、2MZと略す）、2-フェニルイミダゾール（融点147～149℃、2PZと略す）、2-フェニル-4-メチルイミダゾール（融点178～179℃、2P4MZと略す）、2-フェニルイミダゾール・トリメリット酸アダクト（融点181～182℃）、1-エチレン-2,4-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-ウンデシルイミダゾール（融点187～188℃四国化成㈱の商品名がキュアゾールC11Z-AZINEと称されているのでC11Z-AZINEと略す）、2-メチルイミダゾ

ール・イソシアヌール酸アダクト（融点250℃以上四国化成㈱の商品名がキュアゾール2MZ-OKと称されているので2MZ-OKと略す）、2-フェニルイミダゾール・イソシアヌール酸アダクト（融点140℃）、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール（融点190～201℃、四国化成㈱の商品名がキュアゾール2P4MHZと称されているので2P4MHZと略す）、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール（融点213～225℃、四国化成㈱の商品名がキュアゾール2PHZと称されているので2PHZと略す）および2-アミノ-4-シアノ-5-カルボキシアミドイミダゾール（融点300℃以上、日本曹達㈱製品。頭文字を採用してACCOAIと略す）などがある。

又本発明に使用される第二の促進剤である金属アルコレートとトリエタノールアミンとの反応生成物、アセチルアセトン金属塩とトリエタノールアミンとの反応生成物、ホウ酸とトリエタノールアミンとの反応生成物は各々の成分から加熱によって得られるもので1.0モル対0.5～2.0モル比から成

るものが最も好ましい。上記の反応生成物是一种である必要はない。金属アルコレートとしてはTi-O-R（但しRはアルキル基などの有機基）構造を有する有機チタネート、例えばテトラプロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン（日本曹達㈱商品名がTBTと称されているのでTBTと略す）、テトラキス（2-エチルヘキソキシ）チタン、ジヒドロキシ・ビス（ラクト）チタン、テトラキス（2-エチルヘキサシオラト）チタン（日本曹達㈱商品名がTOGと称されているのでTOGと略す）、トリ-n-ブトキシチタンモノステアレート、イソプロビルトリ（ジオクチルホスフェート）チタネート（アメリカケンリッチベトロケミカル社商品名がKR-12と称されているのでKR-12と略す）、イソプロビルトリメタクリルチタネート、イソプロビルトリ（ジオクチルバイロホスフェート）チタネート、イソプロビルトリ（N,N-ジメチルエチルアミノ）チタネート、テトライソプロビルジ（ジオクチルホスフェイト）チタネート（アメリカケンリッチベトロケミカル社商品名がKR-41B

と称されているのでKB-41Bと略す)、イソステアロイルアクリルオキシアセート、チタネートおよびジ(ジオクテルホスフェート)エチレンチタネートなどである。

その他の金属アルコレートとしてはテトラエトキシシリコン、テトラ-n-ブトキシシリコン(日本曹達の商品名がTBSと称されているのでTBSと略す)、テトラ-1-プロポキシゲルマニウム、テトラ-n-ブトキシゲルマニウムおよびテトラ-n-ブトキシジルコニウム(日本曹達の商品名がTBZRと称されているのでTBZRと略す)などがある。

トリエタノールアミンの代りにジエタノールアミンまたはモノエタノールアミンを使用すると可使時間が短くなる。

又、トリエタノールアミンを用いなく、金属アルコレート、アセチルアセトン金属塩、ホウ酸のみでは硬化促進効果は極めて弱い。

本発明に使用される液状ジグリシジルエーテルビスフェノールA型エポキシ樹脂とは例えばエビ

コート828、エビコート834に代表される液状樹脂を主体とするが、粘度調整、耐熱性、引はがし強さ接着性などエポキシ樹脂の改質のために使用する固体あるいは液状のジグリシジルエーテルビスフェノールA型エポキシ樹脂、脂環型エポキシ樹脂、ジグリシジルエステル型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、多価アルコールグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ヒダントイン型エポキシ樹脂、通常希釈剤と称されるモノグリシジルエーテル化合物、モノグリシジルエステル化合物類を併用したものを云う。これらはエポキシ樹脂改質のために行なわれている常とう手段である。

全エポキシ樹脂中主体となる液状の樹脂は100~50重量%で、これ以下の場合には組成物が液状を程さなかったり、硬化が完結しなかったり、十分な強度が得られないなど満足される組成物にはならない。

以下実施例にて説明する。

#### 実施例

#### (A) トリエタノールアミンとの反応生成物の調製

#### (表-1)

- チタネート1モル、トリエタノールアミン1モルをかきまぜながら昇温し、最高120℃、15分間この状態を保ち、反応生成物を得た。
- シリコネート1モルとトリエタノールアミン1モルをa)と全様にして反応生成物を得た。
- ジルコネート1モルとトリエタノールアミン1モルをa)と全様にして反応生成物を得た。
- アセチルアセトン金属塩1モルとトリエタノールアミン1モルをかきまぜながら昇温し、最高120℃、15分間かきまぜ、この間少量のベンジルアルコールを添加しかきまぜを容易にして、反応生成物とした。
- ホウ酸1モルとトリエタノールアミン1モルを少量のポリエチレングリコール(分子量400)中で85℃、30分熱処理し反応生成物を得た。

表-1に各々反応物の具体的呼称を示す。

#### (B) 一液型エポキシ樹脂組成物の調製

- ジシアンジアミド ..... 8 g  
エピクロン707(大日本インキ) ..... 3 g  
SB-20G(岡村製油) ..... 2 g  
イミダゾール化合物 ..... 1~2 g
- エビコート828(シェル化学) ..... 72 g  
エビコート834(     ) ..... 25 g  
SB-20G ..... 3 g
- トリエタノールアミンとの反応生成物 ..... 1~2 g

a)を50~60℃に保ち乳鉢で約1時間よくすりつぶす。b)100gr中ジシアンジアミド8gになる様にa)を加えて約50℃に加熱して混和したのち更に室温でc)を加えて均一になるまで混和し、一液型エポキシ樹脂組成物を得た。

#### (C) 組成物の試験(表-2,表-3)

次の項目につき試験した。

- 可使時間 ..... 密閉試料を25℃に安置し、流動性のなくなるまでの日数を観測した。
- 熱変形温度 ..... 組成物を形枠に流し熱処理後測定した。

c) セン断引張試験 ……軟銅板 SPCG, 2.5×2.5×100mm

ラップ巾125mm, 測定条件

: 5mm/min, 23℃

表-2, 表-3 に見られる様に、本発明に依ったものは可使時間が長く、硬化性に優れることが明白である。

可使時間については通常業者間で決められることが多い。可使時間をやゝ短縮しても硬化性を重視するなら促進剤をやゝ多く使用すれば良く、その反対ならば使用量をひかえれば良い。この様な調節も巾広く行なえる。

表-1 トリエタノールアミンとの反応生成物

金属化合物	反応生成物の呼称
TBT	TB-TE-11
TOG	TO-TE-11
KR-12	TW-TE-11
KR-41B	FO-TE-11
TBS	TS-TE-11
TBZR	TZ-TE-11
アセチルアセトンアルミニウム塩	LB-TE-11
ホウ酸	BT-TE-11

表-2 組成物の可使時間並びに硬化温度とHDTの関係

		1*	2*	3*	4*	5*	6*	7	8*	9*	10	11	12	13*	14*	15*
組成物 (重量部)	液状エポキシ樹脂	105	105	105	105	105	105	105	105	105	105	105	105	105	105	105
	ジシアンジアミド	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	2MZ		0.5													
	2PZ		0.5		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5			
	2P4MHZ			2	1.0	1.0	1.0	1.0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5			
	KR-41B					1.0										
	ホウ酸								1.0							
	アセチルアセトンアルミニウム塩									1.0						
	トリエタノールアミン						1.0									
	FO-TE-11							1.0						2.0		
	BT-TE-11										2.0				2.0	
	LB-TE-11											1.0	2.0			2.0
物性	可使時間 25℃ (日)	>30	>25	>30	>30	>30	>23	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30
	硬化 150℃ (時間)	15	1.5	4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	4	4
	HDT	ゲル化のみ	80	ゲル化のみ	30	35	41	85	39	40	84	75	82	64	62	68

\*: 比較例

表-3 組成物の物性

	No.	16	17	18	19	20	21	22	23
組成物 (重量部)	液状エポキシ樹脂	105	105	105	105	105	105	105	105
	ジシアジアミド	8	8	8	8	8	8	8	8
	2MZ-OK	1.5							
	2PHZ				1.5				
	On Z-AZINE		2.0					2.0	
	2PZ	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	2P4MHZ			1.5		1.5	1.5		1.5
	FO-TE-11	1.0							
	TB-TE-11		1.5						
	TW-TE-11			1.5					
	TO-TE-11				1.5				
	TS-TE-11					1.5			
	TZ-TE-11						1.5		
	BT-TE-11							2.0	
	LB-TE-11								2.0
物性	可使時間 25℃(日)	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30
	HDT (150℃×0.5h)	82	82	81	81	77	75	81	82
	(℃) (120℃×0.5h + 150℃×0.5h)	97	98	96	97	90	90	97	96
	せん断接着強さ (kg/cm) <sup>*</sup>	240	250	250	240	225	210	250	250

\* : 硬化— 120℃×0.5h+150℃×0.5h